






## Membran für eine Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung

**Patent number:** DE19943244  
**Publication date:** 2001-03-15  
**Inventor:** BIEGERT HUBERTUS (DE); BRITZ PETER (DE); TOTH GABOR (DE)  
**Applicant:** DAIMLER CHRYSLER AG (DE)  
**Classification:**  
- international: H01M8/02  
- european: C08J5/22B2; H01M8/10E2  
**Application number:** DE19991043244 19990910  
**Priority number(s):** DE19991043244 19990910

**Also published as:**

 WO0120700 (A3)  
 WO0120700 (A2)  
 EP1218954 (A3)  
 EP1218954 (A2)  
 CA2384045 (A1)

more >> *provided as Eng. Lang. equiv.*

**Report a data error here**

**Abstract of DE19943244**

The invention relates to an ion-conductive polymer membrane for a fuel cell, whereby the polymer membrane is configured from a polymer-forming hydrocarbon material and to a method for producing the same. The membrane also has a metal-containing gel which has been hydrolysed and/or condensed from a metal alkoxide starting material and which is deposited in the polymer and/or is chemically bonded to the polymer. The proportion of metal alkoxide by weight, in relation to the membrane, lies between 25 % and 1 %.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Best Available Copy**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 43 244 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 M 8/02**

⑳ Aktenzeichen: 199 43 244.9  
㉔ Anmeldetag: 10. 9. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 15. 3. 2001

DE 199 43 244 A 1

㉑ Anmelder:  
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

㉒ Erfinder:  
Biegert, Hubertus, Dipl.-Ing., 78089 Unterkirnach,  
DE; Britz, Peter, Dr., 89073 Ulm, DE; Toth, Gabor,  
Dipl.-Ing., 89257 Illertissen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Membran für eine Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung

⑤7 Die Erfindung betrifft eine ionenleitfähige Polymer-Membran für eine Brennstoffzelle, wobei die Polymer-Membran aus einem fluorierten Kohlenwasserstoff gebildet ist. Die Membran weist zusätzlich ein aus einem Metallalkoxid-Ausgangsstoff hydrolysiertes und/oder kondensiertes metallhaltiges Gel auf, welches in das Polymer eingelagert und/oder mit dem Polymer chemisch verbunden ist, wobei, bezogen auf die Membran, der Anteil von Metallalkoxid zwischen 10% und 1% liegt.

DE 199 43 244 A 1

**Best Available Copy**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein ionenleitfähige Polymer-elektrolyt-Membran nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Membran nach dem Oberbegriff des Anspruchs 8.

Ionenleitende Polymer-Elektrolytmembranen werden bei Brennstoffzellen als Membran zwischen Anode und Kathode eingesetzt. Dabei muß die Membran zum einen eine Mindestdicke, typischerweise mehr als 50 µm, aufweisen, um eine ausreichende mechanische Stabilität aufzuweisen. Die Ionenleitfähigkeit der Membran ist andererseits durch die Dicke der Membran begrenzt.

Sollen möglichst dünne Membranen hergestellt werden, so ist vorgeschlagen worden, das ionenleitende Polymer als dünne Schicht auf einen Träger abzuschneiden, welcher als Elektrode verwendet wird. Eine solche Membran/Elektrodenanordnung ist z. B. in der EP-A-0 718 903 beschrieben.

Weiterhin sind in der WO-A-95/19222 und in der EP-A-0 503 688 Komposit-Polymere beschrieben, welche mit Metallalkoxiden gemischt und einem Sol-Gel-Verfahren unterzogen werden. Diese Polymere weisen nach einer Behandlung bei erhöhter Temperatur ein inneres Gerüst eines Metalloxids auf, welches zu einer deutliche Vergrößerung der aktiven Oberfläche des Polymers führt. Die verwendeten Temperaturen sind jedoch mit den bei Brennstoffzellen verwendeten Polymer-elektrolytmembranen unverträglich. Außerdem wird beschrieben, daß diese Polymere eine deutliche Porosität mit Porendurchmessern bis zu 1000 nm aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine gattungsgemäße ionenleitfähige Polymer-elektrolyt-Membran bereitzustellen, welche die Darstellung einer mechanisch stabilen, freitragenden Membran mit einer geringen Dicke erlaubt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einer ionenleitfähigen Polymer-elektrolyt-Membran durch die Merkmale im Kennzeichen des Anspruchs 1 und durch ein Verfahren gemäß den Merkmalen des Anspruchs 8 gelöst.

Die erfindungsgemäße Membran weist zusätzlich zu dem ionenleitenden Polymer ein aus einem Metallalkoxid-Ausgangsstoff hydrolysiertes und/oder kondensiertes metallhaltiges Gel auf, welches in das Polymer eingelagert und/oder mit dem Polymer chemisch verbunden ist. Bezogen auf die Membran liegt der Anteil von Metallalkoxid zwischen 10% und 1%.

Ein Gewichtsverhältnis mit mehr als 10% Metallalkoxid ergibt eine Membran, welche zu spröde für eine freitragende Membran ist. Ein Gewichtsverhältnis mit weniger als 1% Metallalkoxid führt zu einer Membran, die zu weich für eine freitragende Membran ist.

Ein bevorzugtes Metallalkoxid ist Tetraetoxysilan; ein bevorzugtes Polymer ist Nafion®.

Die erfindungsgemäße Membran kann freitragend mit einer Dicke der Membran von höchstens 40 µm, bevorzugt mit einer Dicke zwischen 5 und 15 µm hergestellt werden.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung und den weiteren Ansprüchen.

Es versteht sich, daß die, vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

Eine erfindungsgemäße freitragende Polymer-elektrolytmembran wird mit Hilfe eines Sol-Gel-Prozesses hergestellt.

Eine handelsübliche Polymer-Lösung von 5% Nafion® in Isopropanol (Nafion®111, Hersteller DuPont de Nemours) wird mit einem Metallalkoxid, vorzugsweise Tetraetoxysi-

lan, bei Raumtemperatur kurz gemischt und auf einen Zwischenträger gestrichen. Die Lösung kann auch optional aufkonzentriert werden, indem die Lösung in einem Verdampfer, bevorzugt einem Rotationsverdampfer, behandelt wird.

Das in der Polymer-Lösung enthaltene Wasser reagiert durch Hydrolyse und Kondensation mit dem Metallalkoxid und bildet ein Gel, bei dem die Alkoxidgruppe am Metall (bzw. Silizium) durch Sauerstoff ersetzt ist. Die Membranen werden leicht vom Träger abgelöst und liegen nunmehr als freitragende Membranen vor. Anschließend wird bei einer Temperatur von 120°C das Polymer derart umgebildet, daß sich protonenleitende Eigenschaften ausbilden können, bevorzugt wird die Membran für eine Stunde der Temperatur ausgesetzt. Im Gegensatz zum üblichen Sol-Gel-Verfahren fehlt der Ausheilschritt bei hoher Temperatur, so daß neben dem Metalloxidgerüst noch Gel im Polymer vorhanden ist.

Membranen können so freitragend mit einer Dicke von höchstens 40 µm hergestellt werden. Die Prozentangaben für Polymer und Metallalkoxid geben jeweils Gewichtsprozent an. Dabei soll bevorzugt das Verhältnis der Polymer/Metallalkoxidanteile nominell zusammen 100% (Gewichtsprozent) ergeben, unabhängig davon, ob noch weitere Zusätze in der Membran vorhanden sind.

Membranen, die mit 95% Nafion® und 5% Tetraetoxysilan hergestellt sind, können mit Dicken im Bereich zwischen 5 bis 15 µm hergestellt werden, bevorzugt von Membranen mit Dicken um 10 µm. Diese freitragenden Membranen sind thermisch und mechanisch gut belastbar und für die Verwendung bei einer Brennstoffzelle gut geeignet.

Anwendungsbedingt kann eine bevorzugte Membrandicke von bis zu 40 µm gewünscht sein. Bei diesen dickeren Membranen kann der Gehalt von Metallalkoxid auf bis zu 1 Gewichtsprozent reduziert werden. Bei dünneren Schichten ist ein etwas höherer Anteil an Metallalkoxid günstig, um eine ausreichende mechanische Stabilität zu erreichen.

Es zeigt sich, daß bei zu hohem Metallalkoxidgehalt, oberhalb von ca. 10%, die Membranen zu spröde werden, während bei zu geringem Metallalkoxidgehalt die Membranen zu weich und zu wenig mechanisch belastbar werden. Dabei kann, bei vergleichbarer mechanischer Stabilität, für dickere Membranen der Gehalt an Metallalkoxid geringer sein als für dünnere Membranen.

Bevorzugt ist ein Gehalt von höchstens 10% und mindestens 1%, besonders bevorzugt ist ein Bereich von höchstens 7% und mindestens 3%. Bei Dicken von etwa 30 µm bis 40 µm und mehr können die Metallalkoxidgehalte auch geringer als 3% sein.

Bezogen auf die Membran liegt ein bevorzugtes Gewichtsverhältnis zwischen Polymer und Metallalkoxid im Bereich zwischen 90% Polymer/10% Metallalkoxid und 99% Polymer/1% Metallalkoxid.

Der Metallalkoxidgehalt beeinflußt nicht nur die Festigkeit und/oder Sprödigkeit der Membran, sondern auch die Hydrophobizität der Membran, die dazu führt, daß sich die Membran bei der Herstellung von Zwischenträger ablösen läßt. Das Verfahren ist demnach auch vorteilhaft für dickere Membranen, bei denen die Herstellung freitragender Membranen an sich nicht problematisch ist.

Eine Sol-Gel-Reaktion wie im Stand der Technik beschrieben führt entweder wegen der angewendeten hohen Temperaturen und/oder aufgrund der wesentlich höheren Anteile an Metallalkoxiden zu sehr spröden und auch porösen Polymer-Kompositen, die für eine erfindungsgemäße freitragende dünne Membran für eine Brennstoffzelle nicht geeignet sind.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Membranen mittels des Sol-Gel-Prozesses lassen sich herstellen, indem auch andere Metallalkoxide als Tetraetoxysilan, z. B. titan-

oder zirkonhaltige Metallalkoxide verwendet werden. Es können auch anorganische Bestandteile, vorzugsweise  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in eine solche Membran eingebaut werden. Dadurch können neben den mechanischen Eigenschaften auch andere Eigenschaften von Membranen gezielt beeinflusst werden, vorzugsweise die Selektivität der Membran etwa für Protonen und/oder die Permeabilität für durch die Membran transportierte Stoffe wie etwa  $\text{H}_2\text{O}$  und/oder Methanol, und/oder der Wasserhaushalt der Membran.

wird.

#### Patentansprüche

1. Ionenleitfähige Polymer-Membran für eine Brennstoffzelle, wobei die Polymer-Membran aus einem fluorierten Kohlenwasserstoff gebildet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membran zusätzlich ein aus einem Metallalkoxid-Ausgangsstoff hydrolysiertes und/oder kondensiertes metallhaltiges Gel aufweist, welches in das Polymer eingelagert und/oder mit dem Polymer chemisch verbunden ist, wobei bezogen auf die Membran der Gewichtsanteil von Metallalkoxid zwischen 10% und 1% liegt.
2. Ionenleitfähige Polymer-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallalkoxid Tetraetoxysilan ist.
3. Ionenleitfähige Polymer-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Nafion® ist.
4. Ionenleitfähige Polymer-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf den Gehalt an Polymer und Metallalkoxid der Membran der Gehalt an Polymer etwa 95% Nafion® und der Gehalt an Metallalkoxid etwa 5% Tetraetoxysilan ist.
5. Ionenleitfähige Polymer-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Membran höchstens 40 µm beträgt.
6. Ionenleitfähige Polymer-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Membran zwischen 5 und 15 µm liegt.
7. Verfahren zur Herstellung einer ionenleitfähigen Polymer-Membran nach einem der vorangegangenen Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung mit einem fluorierten Kohlenwasserstoff zumindest mit einem Metallalkoxid vermischt und auf einen Zwischenträger aufgetragen wird, daß die sich dabei bildende Membran anschließend vom Zwischenträger abgelöst und zur Ausbildung von ionenleitenden Eigenschaften des Polymers bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 150°C behandelt wird, wobei der Metallalkoxidgehalt bezogen auf den Gehalt von Polymer und Metallalkoxid der Membran zwischen 10 und 1 Gewichtsprozent liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung bei einer Temperatur nahe Raumtemperatur mit dem Kohlenwasserstoff verrührt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran bei etwa 120°C zur Ausbildung von ionenleitenden Eigenschaften des Polymers behandelt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung vor dem Verrühren in einem Verdampfer erhitzt wird, um den Gehalt der Lösung an Kohlenwasserstoff zu erhöhen.
11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösung eine Nafion®-Lösung verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallalkoxid Tetraetoxysilan verwendet

- Leerseite -

Best Available Copy